

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63880

(P2000-63880A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl.	識別記号	P I	テマコード (参考)
C 1 0 M 173/02		C 1 0 M 173/02	
125/10		125/10	
125/22		125/22	
125/26		125/26	
129/40		129/40	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-80320	(71) 出願人	000229697 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(22) 出願日	平成11年3月30日 (1999.3.30)	(72) 発明者	今井 康夫 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-179802	(72) 発明者	永田 秀二 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
(32) 優先日	平成10年6月9日 (1998.6.9)	(74) 代理人	100091856 弁理士 坂口 昇造
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 塑性加工における潤滑剤として、リン酸塩による下地皮膜を必要とせず、水系で、浸漬またはスプレーにより付着させた後、乾燥する簡便な工程で優れた潤滑性を付与する、金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 合成樹脂、(B) 水溶性無機塩および水を含有し、(B)/(A) (固形分重量比) が 0.25/1~9/1 であって、合成樹脂が溶解または分散している、金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物。該組成物にはさらに滑剤、固形潤滑剤、極圧添加剤を含有させることができる。

(2) 関2000-63880 (P2000-638JL)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 合成樹脂、(B) 水溶性無機塩および水を含有し、(B)/(A) (固形分重量比) が0.25/1～9/1であって、合成樹脂が溶解または分散している、金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項2】 滑剤として、金属石けん、ワックス、ポリテトラフルオロエチレンおよび油よりなる群から選ばれる少なくとも一種を1～20重量%含有する、請求項1記載の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項3】 水溶性無機塩が硫酸塩、ホウ酸塩、モリブデン酸塩、バナジン酸塩およびタングステン酸塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1または2記載の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項4】 合成樹脂がポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂およびフェノール系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1～3のいずれかに記載の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項5】 成分(A)としてウレタン樹脂を固形分として0.3～10.0重量%および成分(B)としてホウ酸塩を1.0～10.0重量%含有し、さらに滑剤を含有する請求項1記載の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項6】 滑剤として、金属石けん、ワックス、ポリテトラフルオロエチレンおよび油よりなる群から選ばれる少なくとも一種を1～20重量%含有する、請求項5記載の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項7】 固体潤滑剤として、二硫化モリブデン、黒鉛、窒化ホウ素、雲母およびフッ化黒鉛よりなる群から選ばれる少なくとも一種を1～20重量%含有する、請求項1～6のいずれかに記載の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項8】 極圧添加剤として、硫黄系極圧添加剤、有機モリブデン系極圧添加剤、リン系極圧添加剤および塩素系極圧添加剤よりなる群から選ばれる少なくとも一種を0.5～5重量%含有する、請求項1～7のいずれかに記載の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、潤滑性に優れる、鉄鋼、チタン、アルミニウム等の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物に関する。より詳しくは、本発明は塑性加工を行う際、被加工物にスプレーまたは浸漬により塗布した後、直ちに乾燥するという簡便な工程で、優れた潤滑性を有する皮膜を形成する、金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に金属材料の塑性加工では、被加工材と工具との金属接触により生ずる摩擦を低減し、焼き

付きやかじりを防止する目的で、液状または固体状の潤滑剤が使用されている。使用される潤滑剤は使用方法で大きく二つに分けることができる。一つは、金属表面に物理的に付着させる潤滑剤で、もう一つは化学反応により金属表面にキャリア皮膜を生成させた後、滑剤を付着させる潤滑剤である。前者の潤滑剤としては、鉱油、植物油または合成油を基油にして極圧剤を添加したもので金属表面に付着後そのまま塑性加工を行うタイプのものや、金属石けん、黒鉛または二硫化モリブデン等の固体潤滑剤をバインダー成分と共に水に分散させたもので、金属表面に付着後乾燥させた後に塑性加工を行うタイプのもの等がある。これらの潤滑剤は使用方法が塗布や浸漬によるため簡便である。液管理もほとんど必要がないなどの利点があるため、比較的軽い塑性加工の場合に使用されることが多い。他方、後者の潤滑剤による処理はいわゆる化成皮膜処理と呼ばれるものであり、化学反応により金属表面にキャリアとしての役割を持つリン酸塩皮膜を生成させた後、滑剤としてステアリン酸ナトリウムやステアリン酸カルシウム等の反応石けんまたは非反応石けんによる処理が行われる。このタイプは、キャリアとしての化成皮膜と滑剤としての金属石けんとの二層構造を持っており、非常に高い耐焼き付き性を示す。そのため潤滑剤として伸線、伸管、鍛造などの塑性加工分野において非常に広い範囲で使用されてきた。

【0003】しかしながら、リン酸塩処理は化学反応であるため、複雑な液管理が必要であり、さらに形成される化成皮膜上に滑剤を塗布するため、水洗や酸洗いまでを含めると多数の処理工程が必要である。また、処理の際に使用される水洗水や化成皮膜から多量の廃液が出ることおよび化学反応を制御するため加温が必要であることから、設備投資や操業に多額の費用がかかる。

【0004】このような問題を解決するためコストのかかるリン酸塩処理の代替のために、前述の物理的な方法による潤滑剤の性能を化成処理と同等な程度に向上させる努力がなされている。かかる努力の結果として、油系の潤滑剤または水系の潤滑剤を使用する方法が提案されている。油系潤滑剤としては、特公平4-1798号公報に、「塩素化パラフィン、燐酸エステル等の極圧剤とイソブチレン・n-ブテン共重合体と動植物等を配合した潤滑油に金属石けんや固体潤滑剤を配合した冷間加工用潤滑剤」が開示されている。しかしながら、これらの高性能潤滑剤であっても、化成皮膜処理後反応石けん潤滑処理を行う潤滑法との比較では加工性にやや難があり、また極圧添加剤を使用しているために加工時に臭気が発生するという欠点がある。

【0005】また水系潤滑剤の場合には、湿式のままで使用するものと、乾式皮膜として使用するものがあるが、湿式のまま使用する水系潤滑剤は前記の油系潤滑剤のように工具あるいは加工材料に直接流しかけて使用されるものであり、乾式皮膜として使用する水系潤滑剤と

(3) 関2000-63880 (P2000-638JL)

は前記化成皮膜のように処理槽に浸漬処理した後乾燥工程で水分を蒸発させ固体皮膜を得るものである。前者としては、特公昭58-30358号公報に「炭酸水素塩（固形物）を主成分とし、これに少量の分散剤と界面活性剤と固体潤滑剤とを加えた金属管の冷間乃至温間加工用潤滑剤」が開示されているが、化成皮膜処理に代わって広く使用されるまでには至っていない。また後者としては、「水溶性高分子またはその水性エマルジョンを基材とし、固体潤滑剤と化成皮膜形成剤とを配合した潤滑剤組成物」（特開昭52-20967号公報）等が示されているが、化成皮膜処理に匹敵するようなものは得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の抱える問題を解決するためのものであり、塑性加工における潤滑剤として、リン酸塩による下地皮膜を必要とせず、水系で、浸漬またはスプレーにより付着させた後、乾燥する簡便な工程でリン酸塩処理法に匹敵する潤滑性を有する金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、合成樹脂と水溶性無機塩とを含有する水溶液または水分散液に金属板を浸漬し乾燥すると、非常に密着性の良い強靱な皮膜が得られることを見出した。さらにこの水溶液または水分散液中に滑剤や固体潤滑剤などを含ませることにより、得られる皮膜に優れた潤滑性能を付与することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物は、(A)合成樹脂、(B)水溶性無機塩および水を含有し、(B)/(A)(固形分重量比)が0.25/1~9/1であって、合成樹脂が溶解または分散していることを特徴とする。本発明の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物には、さらに滑剤成分として、金属石けん、ワックス、ポリテトラフルオロエチレンおよび油よりなる群から選ばれる少なくとも一種を1~20重量%含有させるのが好ましい。前記水溶性無機塩としては、硫酸塩、ホウ酸塩、モリブデン酸塩、バナジン酸塩およびタングステン酸塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種が好ましい。前記合成樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂およびフェノール系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種が好ましい。本発明組成物において、成分(A)と成分(B)の好ましい組合せは成分(A)がウレタン樹脂で成分(B)がホウ酸塩である組合せである。すなわち、本発明組成物の好ましい態様は、成分(A)としてウレタン樹脂を固形分として0.3~10.0重量%および成分(B)としてホウ酸塩を1.0~10.0重量

%含有し、さらに滑剤を含有する上記した金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物である。本発明組成物には、さらに固体潤滑剤として、二硫化モリブデン、黒鉛、ポリテトラフルオロエチレン、窒化ホウ素、雲母およびフッ化黒鉛よりなる群から選ばれる少なくとも一種を1~20重量%含有させるのが好ましい。また本発明組成物には、さらに、極圧添加剤として、硫黄系極圧添加剤、有機モリブデン系極圧添加剤、リン系極圧添加剤および塩素系極圧添加剤よりなる群から選ばれる少なくとも一種を0.5~5重量%含有させるのが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物に使用される(A)合成樹脂は、塑性加工に耐える密着性および皮膜強度を有する皮膜を形成し得るものであれば特に限定されず、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂およびフェノール系樹脂を使用できる。使用する樹脂は水溶性または水分散性のどちらでも使用できるので、使用目的により選択するのが好ましい。例えば、塑性加工後に脱膜が必要な場合は水溶性合成樹脂を、耐水性が必要であれば水分散性合成樹脂を選択することができる。本発明で使用する合成樹脂は本発明組成物中に溶解しているか分散している。分散のために必要に応じ公知の界面活性剤を用いることができる。ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルを加水分解して製造されるが、完全加水分解物のみならず50%以上の加水分解度のものも使用可能である。本発明でポリビニルアルコールは50モル%以上のビニルアルコール単位とエチレン単位からなる共重合体も含むものとする。ポリビニルアルコールの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、300~2,000であることが好ましい。ポリビニルピロリドンはN-ビニル-2-ピロリドンを重合して得られる。ポリビニルピロリドンの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、500~1,000であることが好ましい。

【0010】アクリル系樹脂はアクリル系モノマーの少なくとも一種を重合して得られるものが挙げられる。アクリル系モノマーとしては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート等のアルキル(C=1~8)(メタ)アクリレート；メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、メトキシメチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシメチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシブチルアクリレート

(4) 開2000-63880 (P2000-638JL)

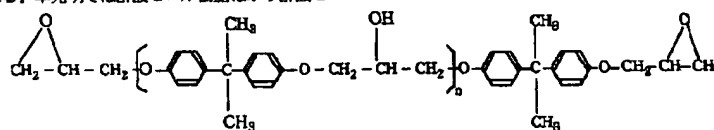
等の低級アルコキシ低級アルキル(メタ)アクリレート; 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシ低級アルキル(メタ)アクリレート; アクリルアミド、メタクリルアミド; N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等のN-非置換もしくは置換(特に低級アルコキシ置換)メチロール基を有する(メタ)アクリルアミド; ホスホニルオキシメチルアクリレート、ホスホニルオキシエチルアクリレート、ホスホニルオキシプロピルアクリレート、ホスホニルオキシメチルメタクリレート、ホスホニルオキシエチルメタクリレート、ホスホニルオキシプロピルメタクリレート等のホスホニルオキシ低級アルキル(メタ)アクリレート; アクリロニトリル; アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。本発明においてはアクリル系樹脂は、上記のごときアクリル系モノマーの少なくとも一種とスチレン、メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルトルエン、エチレン等の他のエチレン性モノマーの少なくとも一種との共重合体であってアクリル系モノマー単位を30モル%以上含有するものをも包含するものとする。アクリル系樹脂の分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、1,000~1,000,000、特に100,000~600,000であることが好ましい。

【0011】酢酸ビニル樹脂は酢酸ビニルの重合によって得られる。本発明では酢酸ビニル樹脂はポリ酢酸ビニ

ル樹脂中の酢酸ビニル単位が50%未満加水分解されたものも包含するものとする。また本発明で酢酸ビニル樹脂は酢酸ビニルとエチレンとの共重合体(酢酸ビニル単位50モル%以上)も包含するものとする。酢酸ビニル樹脂の分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、200~2,000であることが好ましい。エポキシ樹脂としては、ビスフェノール類、特にビスフェノールA(2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン)とエピクロロヒドリンとを反応させて得られる、ビスフェノール型エポキシ樹脂、特に下記で表わされるビスフェノールA型エポキシ樹脂をまず挙げる事ができる。他の例として、フェノールノボラック樹脂のフェノール性水酸基をグリシジルエーテル化したノボラック型エポキシ樹脂、芳香族カルボン酸のグリシジルエステル、エチレン性不飽和化合物の二重結合を過酸でエポキシ化した過酸エポキシ型等を挙げることができる。さらに、上記のごときエポキシ樹脂の樹脂骨格にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加したもの、多価アルコールのグリシジルエーテル型等も挙げることができる。これらの中でビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いるのがもっとも好ましい。エポキシ樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、350~5,000であることが好ましい。

【0012】

【化1】



【0013】ウレタン樹脂は、ウレタン結合(NHCOO)を有する合成樹脂であり、ウレタン樹脂としては、一般にイソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネート化合物と活性水酸基を2個以上有するポリオールとの重付加反応によって得られるものを用いることができる。かかるポリオールとしてはポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールが挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、3-メチルペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子量のポリオールと、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリ

ット酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸との反応によって得られる末端に水酸基を有するポリエステル化合物が挙げられる。

【0014】また、ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、3-メチルペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子量のポリオールまたはこれらのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド高付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン/プロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカプロラク톤ポリ

(5) 開2000-63880 (P2000-638JL)

オール、ポリオレフィンポリオール、ポリブタジエンポリオール等が挙げられる。

【0015】またポリイソシアネートとしては、脂肪族、脂環式および芳香族ポリイソシアネートが挙げられ、具体的には、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネートエステル、水添キシリレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。ウレタン樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、500～500,000であることが好ましい。

【0016】フェノール樹脂としては、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類の少なくとも一種とホルムアルデヒドとの反応によって得られるものが挙げられ、ノボラック型樹脂、レゾール型樹脂のいずれであっても良い。ノボラック型樹脂を使用する場合には硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン等を共存させる必要がある。フェノール樹脂皮膜は後述の乾燥工程で硬化する。フェノール樹脂の分子量については特に制限はない。

【0017】これらの各種合成樹脂として市販のものを用いることはもちろん可能であり、その場合、一般に、合成樹脂が水溶性の場合水溶液として入手することができ、合成樹脂が水不溶性の場合、後述する、滑剤を分散させるために使用する場合の界面活性剤と同様の界面活性剤で水に分散させた分散液として入手することができる。

【0018】次に水溶性無機塩(B)は、乾燥により合成樹脂と共に均一な皮膜を生成することで、皮膜に硬さと強度を付与するために添加している。そのため選ばれた水溶性無機塩は溶液中で均一に溶解し、乾燥時に合成樹脂と均一に析出することにより皮膜の強度を高める性質を持つことが必要である。そのような性質の水溶性無機塩として、硫酸塩、ホウ酸塩、モリブデン酸塩、バナジン酸塩およびタングステン酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種を使用することが好ましい。一例として硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、ホウ酸ナトリウム(四ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸カリウム(四ホウ酸カリウム等)、ホウ酸アンモニウム(四ホウ酸アンモニウム等)、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナ

トリウム、タングステン酸ナトリウム、バナジン酸ナトリウムなどが挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上組み合わせて用いても良い。

【0019】本発明での合成樹脂(A)と水溶性無機塩(B)との重量比(固形分重量比)(B)/(A)は0.25/1～9/1であることが必要である。該重量比が0.25/1未満であると皮膜の硬度が十分でなく、金属材料にかじりや焼き付きが発生する。また該重量比が9/1を超えると皮膜の密着性および追従性が低下し、加工時に皮膜が脱落しやすくなり潤滑性が低下する。上記重量比(B)/(A)は好ましくは0.3/1～8/1であり、さらに好ましくは0.5/1～7/1である。形成される皮膜の性質は水溶性または水分散性合成樹脂と水溶性無機塩との重量比で調整が可能であり、加工または振動部位の磨耗に際し最適な重量比が存在する。すなわち水溶性無機塩の割合を多くすると皮膜の硬度が上昇し、耐加重性能が向上するが、皮膜の密着性が低下する。例えば、塑性加工で閉塞破壊のように加工が難しい場合は水溶性無機塩の添加量を多くするほうが良い。具体的には合成樹脂(A)と水溶性無機塩(B)との重量比(固形分重量比)(B)/(A)は1.5/1～9/1にするのが好ましく、2/1～8/1にするのがより好ましく、2/1～7/1にするのがさらに一層好ましい。また薄板のプレス加工のような場合には皮膜の追従性が大きい方がよいので水溶性無機塩の割合を少なくするほうが良く、この重量比は0.25/1～2/1であるのが好ましく、0.3/1～2/1であるのがさらに好ましい。

【0020】合成樹脂及び水溶性無機塩の配合量については、両者の合計(固形分合計)が本組成物の1～20重量%になるようにするのが好ましく、1～15重量%になるようにするのがより好ましく、3～10重量%になるようにするのがさらに一層好ましい。

【0021】本発明の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物を金属材料表面上に適用するに際し、塑性加工が一段階の塑性加工である場合には、上記の成分(A)、(B)及び水よりなる組成物にはさらに、必要に応じ滑剤成分、固体潤滑剤および/または極圧添加剤を含有させ、それを金属材料に適用するのが好ましいが、塑性加工が多段階の塑性加工(例えば伸性や鍛造での多段階加工)である場合には、上記の成分(A)、(B)および水よりなる組成物を金属材料に塗布し、乾燥して生成させた皮膜をキャリアとして、その上に各段の加工毎にさらに、必要に応じ滑剤成分、固体潤滑剤および/または極圧添加剤を塗布して(例えば振りかけて)、塑性加工を行うのが好ましい。

【0022】したがって、本発明の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物は、特に金属材料の一段階の塑性加工に供する場合には、または多段階加工の場合でも望まれる場合にはさらに、必要に応じ滑剤成分、固体潤滑剤および

## (6) 開2000-63880 (P2000-638JL)

／または極圧添加剤を含有しているのが好ましい。上記成分中、滑剤成分は、通常、該組成物中に含有させるのが好ましい。かかる滑剤成分としては、水溶液中で安定でなおかつ皮膜強度を落とさないものが望ましく、そのようなものとして金属石けん、ワックス、ポリテトラフルオロエチレンおよび油が挙げられる。具体的には、金属石けんとしては、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸亜鉛等、ワックスとしては、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナウバロウ、ミツロウ、パラフィンワックス等、ポリテトラフルオロエチレンとしては、重合度例えば100万～1,000万程度のポリテトラフルオロエチレンを挙げることができる。また、油としては植物油、鉱物油、合成油等を使用でき、例えば、植物油としてはパーム油、ひまし油、菜種油、ひまし油等を、鉱物油としてはマシン油、タービン油、スピンドル油等、合成油としてはエステル油、シリコン油等を挙げることができる。これらは水ディスパーションや水エマルジョンの形態で他成分と混合して本組成物中に含有させるのが良い。滑剤は本発明組成物中に通常分散または乳化している。

【0023】滑剤の配合量は1～20重量％とするのが好ましく、1～10重量％とするのがより好ましく、2～7重量％とするのがさらに一層好ましい。配合量が1重量％未満であると皮膜の摩擦が大きくなり焼付きが発生し易くなり、20重量％を超えると皮膜の密着性が低下する。

【0024】上記成分(A)、成分(B)、滑剤および水を含有する本発明組成物の好ましい態様は、(A)ウレタン樹脂を固形分として0.3～10.0重量％、(B)ホウ酸塩を1.0～10.0重量％、滑剤および水を含有し、(B)/(A)(固形分重量比)が0.25/1～9/1である、金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物である。ウレタン樹脂に関し、0.3重量％以上は皮膜の密着性の低下を防ぐ観点からの好ましい値であり、10.0重量％以下は皮膜硬度が低下し焼付きが発生するのを防ぐ観点からの好ましい値である。またホウ酸塩に関し、1.0重量％以上は皮膜の硬度が不十分となり金属材料にかじりや焼付きが発生するのを防ぐ観点からの好ましい値であり、10.0重量％以下は皮膜の密着性や皮膜の伸び性が低下し、加工時に皮膜が脱落し易くなり、それによって潤滑性が低下するのを防ぐ観点からの好ましい値である。この態様においても、滑剤の種類およびその配合量は上記と同様で良い。

【0025】加工が厳しい塑性加工では本発明組成物中にさらに固体潤滑剤を含有させることが好ましい。かかる場合の固体潤滑剤としては、皮膜中に安定して存在し、高い荷重での潤滑を助ける働きがあるものが望ましく、そのようなものとして、黒鉛、二硫化モリブデン、

窒化ホウ素、フッ化黒鉛、霞母等が挙げられる。該固体潤滑剤の配合量は1～20重量％とするのが好ましく、1～10重量％とするのがより好ましく、1～5重量％とするのがさらに一層好ましい。配合量が1重量％未満では耐焼付き性が不十分となる恐れがあり、20重量％を超えると密着性が低下する恐れがある。

【0026】加工がさらに厳しい塑性加工では上記組成物中にさらに極圧添加剤を含有させることが好ましい。かかる場合の極圧添加剤としては、皮膜中で安定で、加工により、工具と金属との接触面で極圧効果を発揮するものが好ましい。そのようなものとして、酸化オレフィン、酸化エステル、サルファイト、チオカーボネート、塩素化脂肪酸、リン酸エステル、亜リン酸エステル、モリブデンジチオカーバメート(MoDTC)、モリブデンジチオホスフェート(MoDTP)、亜鉛ジチオホスフェート(ZnDTP)等の硫黄系極圧添加剤、有機モリブデン系極圧添加剤、リン系極圧添加剤および塩素系極圧添加剤を挙げることができる。該極圧添加剤の配合量は0.5～5重量％とするのが好ましく、1～3重量％とするのがより好ましい。配合量が0.5重量％未満では極圧効果が不十分となる恐れがあり、5重量％を超えると皮膜の密着性が低下する恐れがある。

【0027】合成樹脂、滑剤、固体潤滑剤および／または極圧添加剤を分散または乳化させるために界面活性剤が必要な場合、かかる界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、両性界面活性剤および陽イオン性界面活性剤のいずれをも用いることができる。非イオン性界面活性剤としては、特に限定されないが、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン(エチレンおよび／またはプロピレン)アルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール(もしくはエチレンオキシド)と高級脂肪酸(例えば炭素数12～18)とから構成されるポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンとポリエチレングリコールと高級脂肪酸(例えば炭素数12～18)とから構成されるポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等が挙げられる。陰イオン性界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば脂肪酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩、ジチオリン酸エステル塩等が挙げられる。両性界面活性剤としては、特に限定されないが、例えばアミノ酸型およびベタイン型のカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等が挙げられる。陽イオン性界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば脂肪族アミン塩、第四級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの界面活性剤は各単独または2種以上組み合わせ使用することができる。

【0028】本発明の潤滑剤組成物の製造方法については、製造された潤滑剤組成物が上述の条件を満足していれば特に制限されない。例えば、水溶性無機塩の水溶液

(7) 開2000-63880 (P2000-638JL)

に水溶性または水分散性合成樹脂を加えて良く攪拌後、任意成分としての滑剤、固体潤滑剤およびまたは極圧添加剤を、必要に応じて界面活性剤及び水を用いて分散液または乳化液とした後、添加し、攪拌することにより製造することができる。

【0029】本発明の潤滑剤組成物は、鉄もしくは鋼、銅もしくは銅合金、アルミニウムもしくはアルミニウム合金、チタンもしくはチタン合金等の金属材料を冷間塑性加工（伸線、伸管、鍛造等）する際に使用する潤滑剤として用いることができる。金属材料の形状については、棒材やブロック材等の素材だけでなく、熱間鍛造後の形状物（ギヤやシャフト等）の加工も考えられるので、特に限定されない。本発明の潤滑剤組成物を塗布するに先立って、加工する金属材料を脱脂（通常アルカリ脱脂剤を使用することができる）、水洗、酸洗（金属材料の酸化スケールを除去し、皮膜の密着性を高めるために塩酸等を用いて行う）、水洗の順に前処理することによって、表面を清浄にしておくことが好結果を得るために好ましい。酸化スケールが付着していない場合に、酸洗・水洗は省いても構わない。これらの前処理は常法により行えば良い。

【0030】本発明の潤滑剤組成物は、浸漬、スプレー、流しかけ等の常法により金属材料に塗布する。塗布は金属表面が潤滑剤組成物で十分に覆われれば良く、塗布する時間に特に制限はない。塗布後、潤滑剤組成物は乾燥する必要がある。乾燥は常温放置でも構わないが、通常60～150℃で10～60分行うのが好適である。本発明組成物の塗布乾燥後の皮膜重量は、焼付きを防ぐ観点から1g/m<sup>2</sup>以上であるのが好ましく、またコスト面から30g/m<sup>2</sup>以下であるのが好ましく、5～20g/m<sup>2</sup>であるのがより好ましく、8～15g/m<sup>2</sup>であるのがさらに一層好ましい。

【0031】本発明の潤滑機構については、水溶性または水分散性合成樹脂と水溶性無機塩との複合皮膜によるものと考えられる。すなわち、水溶性または水分散性樹脂と水溶性無機塩とが混合した水溶液を金属表面に付着させ、その後乾燥させる工程のため、まず水の蒸発により水溶液の濃度が上昇し水溶性無機塩の結晶析出が始まる。そしてその後水のさらなる蒸発により合成樹脂の濃度が上り徐々に析出して金属表面に密着していくと考えられる。この時すでに無機塩結晶が析出しているため、水溶性または水分散性合成樹脂はこの水溶性無機塩結晶を均一に分散させた皮膜となる。したがって、合成樹脂と無機塩とを共に均一に析出させることで、合成樹脂の柔軟性と密着性、無機塩の硬さと強度を共に兼ね備えた皮膜が形成されるものと考えられる。

【0032】

【実施例】本発明の実施例を比較例と共に挙げることによって、本発明をその効果と共にさらに具体的に説明する。

#### 実施例1～3、比較例1～2

表1に示す割合で潤滑剤組成物を調製した。調製は水溶性無機塩を水に溶解後、フェノール樹脂を溶解しよく攪拌することにより行った。この潤滑剤組成物にパウデン試験片（材質：SPC鋼板 150mm×75mm×1.0mm）を30秒浸漬した後、100℃で30分乾燥し、そして乾燥後の皮膜にステアリン酸カルシウム粉末（日本油脂（株）製）を全体に良く振りかけた後、パウデン試験に供した。なお、パウデン試験潤滑剤組成物塗布に先立ち試験片に以下の前処理工程（1）～（2）を行い、熱風乾燥した。

（1）アルカリ脱脂（日本パーカライジング（株）製ファインクリーナー4360、濃度20g/L、温度60℃、浸漬10分）

（2）水洗 常温の水道水スプレー

皮膜重量（g/m<sup>2</sup>）は潤滑剤組成物塗布前後の重量差より算出した。パウデン試験は、試験荷重5kg、試験温度室温、試験鋼球5mmφとし、摩擦係数と焼付き回数（摩擦係数が0.25になるまでの撾動回数）を測定した。平均摩擦係数は焼付き回数×1/2回数の前後10回の平均を測定した。

#### 【0033】実施例4～17、比較例3～6

表2に示す割合で潤滑剤組成物を調製した。水溶性無機塩を水に溶解後、ウレタン樹脂、ポリビニルアルコール、フェノール樹脂またはアクリル樹脂を溶解しよく攪拌した。さらに表2に示した添加剤1（滑剤）（ポリエチレンワックスディスパーション、ステアリン酸カルシウムディスパーション、ポリテトラフルオロエチレンまたはパーム油エマルジョン）を添加攪拌し、潤滑剤組成物とした。この潤滑剤組成物にパウデン試験片（材質：SPC鋼板 150mm×75mm×1.0mm）を30秒浸漬した後、100℃で30分乾燥し、パウデン試験に供した。パウデン試験およびパウデン試験片の前処理は実施例1～3と同様に行った。

【0034】後方せん孔試験片は潤滑剤組成物に30秒浸漬した後、オープンで100℃で30分放置し、完全に乾燥させてから試験を行った。なお、後方せん孔試験片は潤滑剤組成物塗布に先立ち試験片に以下の前処理工程（1）～（4）を行った後、熱風乾燥した。

（1）アルカリ脱脂：日本パーカライジング（株）製ファインクリーナー4360、濃度20g/L、温度60℃、浸漬10分）

（2）水洗：常温の水道水スプレー 30秒

（3）酸洗：塩酸、濃度17.5重量%、温度室温、浸漬時間10分

（4）水洗：常温の水道水スプレー 30秒

後方せん孔試験に供した材料は市販のS45C球状化焼鈍材で、試験片の形状は直径30mmφで高さが16～40mmまで2mm単位で変えたものである（13水準）。

(8) 関2000-63880 (P2000-638JL)

【0035】後方せん孔試験は、200トンクランクプレスを用い、金型をセットし外周部を拘束した円柱状試験片の上に、50%の減面率になるような直径のパンチにて上方から打ち付け、カップ状の成型物を得る方法で行った。この時プレスの下死点は試験片底部の残し代が10mmとなるよう調整した。後方せん孔試験は試験片を高さの低いものから順番に加工を行い、加工面に傷が入るまで試験した。評価は内面に傷が入らなかった試験片のカップ内高さを良好せん孔深さとした。

金型 : SKD11

パンチ : HAP40、ランド径21.21mmφ

試験片 : S45C、球状化焼鈍材

せん孔深さ: 16、20、24、28、32、36、40、44、48、52、56、60mm

加工速度 : 30ストローク/分

後方せん孔試験を図1に示す。

【0036】比較例7

実施例4～10と同じパウデン試験片、後方せん孔試験片に表2に示す条件で化成処理および反応型石けん潤滑処理に付した。得られた試験片を実施例4～10と同様にパウデン試験および後方せん孔試験に供した。

【0037】実施例18～34

表3に示す割合で潤滑剤組成物を調製した。すなわち、実施例4～10と同様な操作を行った後、添加剤B（二硫化モリブデン、黒鉛、鹽化ホウ素、フッ化黒鉛、酸化植物油、MoDTC、MoDTP、ZnDTPまたは亜リン酸エステル）を界面活性剤（ノニオン系）2重量%と水に予め混合してから添加した。皮膜処理、パウデン試験および後方せん孔試験は実施例4～10と同様に行った。

【0038】以上の試験の結果を表1～表3に示す。表1～表3から明らかなように、本発明の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物を用いた実施例1～34は簡便な作業により優れた潤滑性を発揮することが分る。他方、本発明の範囲外の、構成要件を満たさない比較例1～6で

は、優れた潤滑性と簡便な作業性を同時に満足するものはない。また比較例7のリン酸塩皮膜は本発明と同等の潤滑性を示すが、工程多く簡便な設備では使用できない。

【0039】なお表1～表3で使用した各成分についての説明を以下に示す。

フェノール樹脂: フェノールノボラックをアミノ化し水溶化したもの(分子量500～6,000)。ウレタン樹脂: ポリエチレングリコール分子量1,000とヘキサメチレンジイソシアネートとを重付加させたもの(分子量50,000以上)。

アクリル樹脂: アクリル酸、メチルメタクリレートおよびn-ブチルアクリレートの共重合物。分子量15万以上、使用界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル。

PVA: ポリビニルアルコール(分子量1,000)。

PEワックス(ポリエチレンエマルジョンワックス): エチレンの乳化重合により製造(分子量16,000～20,000)。

PTFE(ポリテトラフルオロエチレンワックス): 住友スリーエム製。

StCaディスパージョン(ステアリン酸カルシウムディスパージョン): 中京油脂製。

バーム油エマルジョン: バーム油をポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルで分散した。

硫化植物油: 日本油脂製。

亜リン酸エステル: 堺化学製。

添加剤2(固体潤滑剤または極圧添加剤)はいずれもポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルで分散した。なお、各成分の重量%は成分そのものの重量%を示す。したがって例えば、水ディスパージョンの場合、水や分散させるために用いた界面活性剤は含まない。

【0040】

【表1】



(9) 開2000-63880 (P2000-638JL)

表1 実施例1~3、比較例1、2

		内容成分						粘度	試験結果			
		水性性無機物		合成樹脂		添加剤			皮膜厚 ( $\mu\text{m}^2$ )	B'ゲル		B'ゲル率 (%)
		成分	重量比	成分	重量比	成分	重量比			ゲル率 (%)	ゲル率 (%)	
実測	1	PPG-4000	2	フェノール樹脂	4	—	—	0.50	8.2	0.15	625	—
	2	PPG-4000	4	フェノール樹脂	8	—	—	0.87	7.1	0.13	482	—
	3	PPG-4000	4	フェノール樹脂	6	—	—	0.87	7.0	0.13	523	—
計算	1	PPG-4000	0.5	フェノール樹脂	1	—	—	0.5	6.1	0.18	212	—
	2	PPG-4000	0.5	フェノール樹脂	4	—	—	0.13	8.7	0.15	128	—

フェノール樹脂：フェノールノボラックをアミノ化し水酸化したもの（分子量500~6000）  
 ウレタン樹脂：ポリエチレングリコール分子量1000とヘキサメチレンツイソシアネートを用いて重合させたもの（分子量50000以上）  
 アクリル樹脂：PPG-4000、PPG-4000、PPG-4000の共重合体分子量15万以上、使用厚膜性剤、PPG-4000、PPG-4000  
 PVA：ポリビニルアルコール（分子量1000）  
 PEGワックス（PPG-4000、PPG-4000）：エチレンの酸化重合により製造（分子量16000~20000）  
 PEG（PPG-4000、PPG-4000）：住友スリーエム製  
 Bica（PPG-4000、PPG-4000）（PPG-4000、PPG-4000）：中京化成製  
 パーミットエマルジョン：パーミットをPPG-4000、PPG-4000、PPG-4000で分散した  
 酸化触媒：日本触媒製  
 亜りん酸エステル：触化学製  
 MD-DE：モリブデンジオキソヘキサート  
 MD-DE：モリブデンジオキソヘキサート  
 MD-DE：モリブデンジオキソヘキサート  
 添加剤2はすべてPPG-4000、PPG-4000、PPG-4000により分散した

【0041】

【表2】

表2 実施例4~17、比較例3~7

		内容成分						粘度	試験結果						
		水性性無機物		合成樹脂		添加剤1(増粘)			添加剤2		皮膜厚 (μm)	B'ゲル		化成皮膜重量 (g/L)	
		成分	重量	成分	重量	成分	重量		成分	重量		(目)	(%)		
実	4	PPG-4000	3	フェノール樹脂	1	PRGワックス	5	—	—	3	8.7	0.08	835	44	
	5	PPG-4000	3	PVA	1	PRGワックス	5	—	—	3	9.1	0.09	425	44	
	6	PPG-4000	6	ウレタン樹脂	2	PRGワックス	5	—	—	3	11.8	0.07	823	44	
	7	PPG-4000	3	フェノール樹脂	1	PRGワックス	5	—	—	3	9.2	0.09	740	44	
	8	PPG-4000	3	フェノール樹脂	1	PPG-4000	3	—	—	3	10.3	0.08	735	44	
	9	PPG-4000	3	フェノール樹脂	1	PPG-4000	5	—	—	3	10.1	0.07	831	44	
	10	PPG-4000	3	PPG-4000	1	PPG-4000	3	—	—	3	9.7	0.08	688	44	
	11	PPG-4000	3	ウレタン樹脂	1	PRGワックス	5	—	—	3	9.0	0.08	688	44	
	12	PPG-4000	3	ウレタン樹脂	3	PRGワックス	5	—	—	1	12.2	0.08	823	44	
	13	PPG-4000	3	ウレタン樹脂	8	PRGワックス	5	—	—	0.33	11.1	0.07	888	44	
例	14	PPG-4000	2	ウレタン樹脂	1	PPG-4000	3	—	—	2	8.8	0.09	510	44	
	15	PPG-4000	3	ウレタン樹脂	5	PPG-4000	3	—	—	0.89	8.5	0.09	635	44	
	16	PPG-4000	3	ウレタン樹脂	1	PTFE	5	—	—	3	12.3	0.07	812	44	
	17	PPG-4000	8	ウレタン樹脂	1	PPG-4000	3	—	—	8	9.5	0.08	823	44	
	3	PPG-4000	0.5	フェノール樹脂	1	PRGワックス	3	—	—	9.50	9.1	0.18	158	40	
	4	PPG-4000	0.5	PVA	4	PRGワックス	3	—	—	0.13	10.4	0.12	210	38	
	5	PPG-4000	3	—	—	PRGワックス	5	—	—	—	8.2	0.21	112	28	
	6	—	—	ウレタン樹脂	3	PRGワックス	5	—	—	—	9.7	0.11	89	20	
	比	7	りん酸亜鉛皮膜処理					皮膜石けん量		化成皮膜重量		5.8	0.10	409	44
		日本パーカライジング(株)製					日本パーカライジング(株)製		金属石けん量		2.3				
パールボンド181(濃度90g/L)					パールボンド35(濃度70g/L)		薬油石けん量		2.5						
処理条件: 浸漬80℃、10分					処理条件: 浸漬80℃、5分										

【0042】

【表3】

(10) 月 2000-63880 (P2000-638JL)

表3 実施例18~34

		内蔵成分								重量部	試験結果			
		水性性顔料分散		合成樹脂分散		顔料剤1(増量)		顔料剤2			皮膜厚 (μm)	A <sup>1</sup> /A <sup>2</sup>		
		成分	重量部	成分	重量部	成分	重量部	成分	重量部			透過率	反射率(%)	透過率
実施例	18	PPG-DMAP	3	ナリウム樹脂	1	PEワックス	3	二酸化チタン	2	3.00	11.2	0.15	822	48
	19	PPG-DMAP	8	ナリウム樹脂	1	PEワックス	3	炭素	2	8.00	10.8	0.12	882	48
	20	PPG-DMAP	3	PVA	1	PEワックス	3	BN	2	3.00	11.2	0.17	866	44
	21	PPG-DMAP	7	PVA	1	PEワックス	3	フッ化炭素	2	7.00	11.1	0.16	824	44
	22	PPG-DMAP	3	PVA	1	PEワックス	3	酸化亜鉛	1	3.00	9.8	0.11	812	46
	23	PPG-DMAP	3	PVA	1	PEワックス	3	MoDTC	1	3.00	9.2	0.14	741	44
	24	PPG-DMAP	3	PVA	1	PEワックス	3	MoDTP	1	3.00	9.1	0.15	818	44
	25	PPG-DMAP	8	ナリウム樹脂	1	PEワックス	3	MoDTP	1	2.00	8.2	0.11	589	44
	26	PPG-DMAP	6	ナリウム樹脂	1	PEワックス	3	二酸化チタン	2	8.00	11.5	0.16	864	48
	27	PPG-DMAP	6	ナリウム樹脂	1	PEワックス	3	二酸化チタン	2	8.00	11.7	0.17	727	48
	28	PPG-DMAP	6	ナリウム樹脂	1	PEワックス	3	二酸化チタン	2	6.00	18.7	0.16	818	48
	29	PPG-DMAP	3	ウレタン樹脂	3	PEワックス	3	炭素	2	1	19.3	0.12	823	48
	30	PPG-DMAP	3	ウレタン樹脂	3	PEワックス	3	二酸化チタン	2	1	9.2	0.11	824	48
	31	PPG-DMAP	3	ウレタン樹脂	3	PEワックス	3	酸化チタン	2	1	10.3	0.12	521	48
	32	PPG-DMAP	3	ウレタン樹脂	3	PEワックス	3	シリコン樹脂	2	1	9.3	0.08	812	44
	33	PPG-DMAP	3	ウレタン樹脂	3	PEワックス	3	MoDTC	1	1	10.8	0.10	441	44
34	PPG-DMAP	3	ウレタン樹脂	3	PEワックス	3	MoDTP	1	1	9.3	0.08	452	44	

【0043】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物を用いると簡便な処理で高い潤滑性を有する皮膜を生成することができ

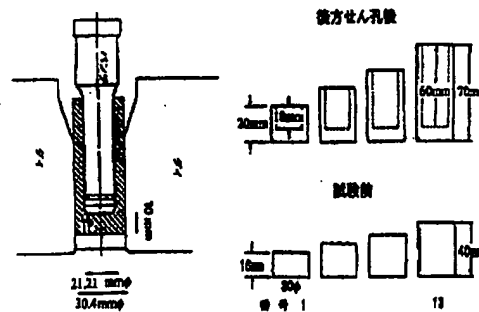
る。また廃棄物も少なく、作業環境も良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の塑性加工用潤滑剤組成物を用いて行った後方せん孔試験の概要を示す。

【図1】

後方せん孔試験の概要



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C10M 145/04  
145/14  
145/20  
147/02

識別記号

F I

C10M 145/04  
145/14  
145/20  
147/02

7-71-V (参考)

( 1 1 ) # 2 0 0 0 - 6 3 8 8 0 ( P 2 0 0 0 - 6 3 8 J

149/14  
159/06  
159/08  
// C 1 0 N 10:02  
10:04  
10:10  
10:12  
40:24

149/14  
159/06  
159/08